

= US 3,374,055

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE
SERVICE
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 915.417

N° 1.347.183

Classification internationale :

C 01 b

Procédé d'extraction et de valorisation de l'acide phosphorique des sels tricalciques naturels, notamment à partir des os.

Société anonyme dite : COMPAGNIE DES GÉLATINES FRANÇAISES résidant en France (Seine).

Demandé le 14 novembre 1962, à 16^h 50^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 18 novembre 1963.

(*Bulletin officiel de la Propriété industrielle*, n° 52 de 1963.)

(*Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.*)

L'extraction et la valorisation du phosphate tricalcique des os posent des problèmes dont la résolution s'est toujours heurtée jusqu'à présent à de très grandes difficultés : Les composés phosphorés obtenus par les procédés classiques sont très impurs et les rendements de récupération du phosphore sont mauvais.

Le procédé de la présente invention permet de transformer le phosphate tricalcique des os, avec des rendements voisins de 100 % en un acide phosphorique lui-même transformable, sans aucune opération accessoire de purification, en phosphates alcalins de grande pureté et de haute valeur commerciale.

Le procédé consiste à attaquer les os par une solution aqueuse d'acide phosphorique de récupération, en provenance d'une opération précédente, éventuellement en présence d'un volant supplémentaire d'acide phosphorique, l'attaque étant conduite de manière à transformer le phosphate tricalcique des os en phosphate monocalcique soluble, selon la réaction :



l'osséine des os restant à l'état insoluble; la solution aqueuse de phosphate monocalcique obtenue est percolée sur une résine échangeuse de cations régénérée en cycle H⁺, de manière à transformer le phosphate monocalcique percolé en acide phosphorique.

Dans ce mode d'exécution préférentiel, l'opération de percolation se fait donc selon la réaction globale :

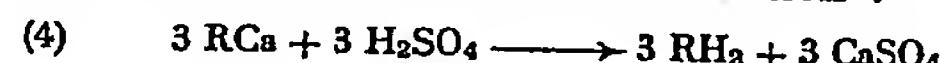


Après cette opération de percolation, on renvoie dans le circuit de fabrication l'acide phosphorique nécessaire à l'attaque du phosphate tricalcique (4 PO₄H₃), tandis que l'acide phosphorique supplé-

mentaire, en provenance du phosphate tricalcique mis en œuvre (2 PO₄H₃), est utilisé à la fabrication d'un phosphate alcalin commercial, par exemple disodique, par traitement avec un alcali tel que le carbonate de sodium, selon la réaction :



La résine cationique saturée d'ions Ca⁺⁺, en provenance de l'opération de percolation, est traitée par une solution aqueuse d'un acide minéral fort, tel que l'acide sulfurique, de manière à régénérer la résine initiale RH₂, selon la réaction :



Les différentes phases du procédé seront maintenant commentées de plus près.

Les opérations d'attaque des os (1) et de transformation du phosphate monocalcique obtenu en acide phosphorique (2) se font de préférence en continu, par exemple selon le schéma annexé :

A est un réservoir contenant les os à attaquer;
B est une colonne chargée d'une résine cationique;

C est une recette à acide phosphorique;
P est une pompe de circulation.

La solution aqueuse d'acide phosphorique, reprise par la pompe P, est recyclée en continu.

La matière en A s'appauvrit progressivement en phosphore.

La résine cationique à charger dans la colonne B sera du type acide fort, par exemple du genre polystyrène sulfoné, telle la « Lewatit S-100 » de la firme Bayer; mais tout autre type de résine cationique peut être utilisé, par exemple :

« Imac C 12 » de la firme Imacti; « Dowex 50 » de la firme Dow Chemical; « Amberlite ir 120 » de la firme Rohm et Haas; « Allasion CS » de la firme Diaprosim; etc.

64 2191 0 73 004 1 ◆

Prix du fascicule : 2 francs

[1.347.183]

— 2 —

Pour le recyclage, on utilisera une solution aqueuse d'acide phosphorique de récupération, dont la teneur en acide phosphorique sera de préférence de 80 à 150 g par litre.

L'opération se fait à froid, à une température ne dépassant pas 20 °C.

L'acidulation est menée de façon à assurer la transformation intégrale du phosphate tricalcique des os en phosphate monocalcique et la transformation de ce dernier en acide phosphorique; le temps nécessaire à ces opérations varie avec le calibre des os employés.

A titre d'exemple, 100 kg d'os des Indes secs, dégraissés de qualité courante, calibre 9,5 mm (3/8 d'inches), dont la teneur en phosphore correspondait à 33,2 kg de PO_4H_3 , ont été attaqués en continu par une solution d'acide phosphorique de récupération à 150 g de PO_4H_3 par litre. La résine cationique chargée dans la colonne B était la « Lewatit S-100 » régénérée en cycle H^+ . L'opération a été menée à 15 °C environ; la transformation en acide phosphorique était terminée au bout de six jours et demi.

A ce moment, un bilan phosphore a été établi :

On avait introduit dans le circuit comme volant d'attaque 300 litres de solution phosphorique à 150 g de PO_4H_3 par litre, soit 45 kg PO_4H_3 ; la quantité d'acide phosphorique mise en œuvre était donc de :

45,0 kg PO_4H_3 en provenance du volant d'attaque
33,2 kg PO_4H_3 en provenance des os

TOTAL... 78,2 kg PO_4H_3 mis en œuvre.

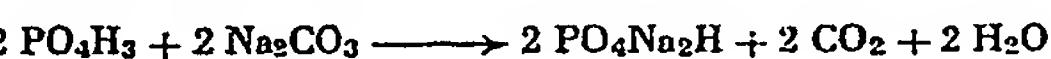
A la fin de l'opération, on a récupéré :

34,9 kg PO_4H_3 sous la forme d'une solution à 98 g de PO_4H_3 par litre
42,4 kg PO_4H_3 sous forme d'une solution moins concentrée

TOTAL... 77,3 kg PO_4H_3 retrouvé.

Ces chiffres montrent que dans le présent procédé le rendement d'extraction du phosphore des os est pratiquement total.

Quant à la transformation en phosphate alcalin de la partie d'acide phosphorique provenant du phosphate tricalcique mis en œuvre, soit 33,2 kg dans le présent exemple, elle a été faite par simple neutralisation, sans aucune opération accessoire de purification, à savoir : neutralisation par le carbonate de sodium à pH 8,6 pour la transformation en phosphate disodique :



puis achèvement de la neutralisation par la soude caustique, à pH 12, pour la transformation en phosphate trisodique d'une partie du phosphate disodique :



Après évaporation, cristallisation et centrifugation, le bilan phosphore de la fabrication était pratiquement sans déficit.

Les cristaux obtenus de phosphore disodique et de phosphate trisodique, $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{PO}_4\text{Na}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, correspondaient à l'analyse suivante :

	Phosphate disodique $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	Phosphate trisodique $\text{PO}_4\text{Na}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	Résultats exprimés en % du P_2O_5	
			disodique	trisodique
P_2O_5 , %.....	19,9	18,55	100	100
SO_3	0	0	0	0
F, %.....	0,027	0,019	0,13	0,10
Cl	0	0	0	0
CaO.....	0	0	0	0
MgO.....	0	0	0	0
Fe_2O_3 , %	0,014	0,0072	0,07	0,04
Al_2O_3	0	0	0	0
As_2O_3 , ppm.....	3,56	3,7	18	20
Chiffre théorique :				
P_2O_5 , %.....	19,9	18,68	-	-

Si l'on compare ces teneurs en impuretés à celles des solutions techniques connues d'acide phos-

phorique préparées par voie humide, on voit l'énorme différence :

	Solutions techniques connues d'acide phosphorique		Chiffres exprimés en % du P ₂ O ₅			
			Solutions techniques connues d'acide phosphorique		Phosphates préparés selon l'invention	
	Procédé DORR par décantation	Procédé DORR par filtration	Procédé DORR par décantation	Procédé DORR par filtration	Disodique	Trisodique
P ₂ O ₅ , %.....	21,4	53,5	100	100	100	100
SO ₃ , %.....	0,8	2,6	3,7	4,9	0	0
F, %.....	2,0	0,8	9,3	1,5	0,13	0,10
Cl.....	—	—	—	—	0	0
CaO, %.....	1,0	0,3	4,7	0,6	0	0
MgO.....	—	—	—	—	0	0
Fe ₂ O ₃ , %	0,7	1,0	3,3	1,9	0,07	0,04
Al ₂ O ₃ , %	0,7	1,0	3,3	1,9	0	0
As ₂ O ₃ , ppm.....	30	50	140	93	18	20

On comprendra par le simple examen de ce tableau que ces solutions techniques classiques d'acide phosphorique ne peuvent pas, comme celles de la présente invention, être transformées directement, par simple neutralisation, sans opérations accessoires, compliquées, de purification, en phosphates alcalins de haute pureté.

Dans les procédés classiques de purification, les impuretés de l'acide phosphorique (H₂SiF₆, H₃AsO₃, H₂SO₄, CaSO₄, Al(OH)₃, Fe(OH)₃...) sont précipitées, en plusieurs stades, successifs, sous forme de composés difficilement solubles (Na₂SiF₆, As₂S₃, BaSO₄, AlPO₄, FePO₄...) mais dont l'insolubilité n'est pas intégrale; d'autre part, il est nécessaire d'utiliser des excès de réactifs (Na₂S, BaCO₃...), ce qui a pour conséquence l'apparition de faibles quantités de nouvelles impuretés. La purification n'est donc jamais complète, et, en outre, elle entraîne des pertes de phosphore.

D'autre part, dans le procédé classique d'acidulation des os par l'acide chlorhydrique, le phosphate tricalcique est transformé en phosphate monocalcique soluble, lequel est précipité par la chaux à l'état de phosphate dicalcique très impur; le rendement de récupération du phosphore, sous cette forme, est très mauvais : il ne dépasse guère 85 % dans la pratique.

Il va de soi que les phosphates alcalins obtenus selon le présent procédé peuvent aussi servir de matière première pour la fabrication d'autres phosphates, tels que les phosphates condensés, par exemple les tripolyphosphates.

Enfin, ce procédé rend économiquement possible pour la première fois l'acidulation des os par l'acide phosphorique, puisqu'il s'agit d'un acide phosphorique de récupération qui retourne continuellement dans le circuit.

L'osseine qui reste comme résidu d'extraction des os dans le procédé de la présente invention a été traitée par la voie normale, classique, en vue de l'extraction de la gélatine : chaulage, puis extraction de la gélatine par hydrolyse du collagène, en milieu aqueux, aux températures modérées habituelles, croissantes, ce qui donne normalement des bouillons de gélatine de qualité décroissante.

Ce traitement a donné avec l'osseine résultant du procédé de la présente invention cinq bouillons de gélatine, dont la qualité était supérieure à celle obtenue par acidulation chlorhydrique.

L'amélioration a porté d'abord sur la « force en gelée » déterminée à l'aide du gelomètre Bloom suivant la méthode adoptée par la National Association of Glue Manufacturers, Atlantic-City, New Jersey, méthode qui consiste à mesurer la résistance à l'enfoncement d'un gel de gélatine préparé d'une manière standard, le gel de gélatine étant soumis à l'action d'un piston normalisé.

Pour les deux premiers bouillons, par exemple les forces en gelée (exprimées à 13 % d'humidité) étaient :

Premier bouillon : 328 (contre environ 270);
Deuxième bouillon : 272 (contre environ 240).

Les chiffres indiqués à titre comparatif, entre les parenthèses, sont ceux obtenus généralement par la méthode d'acidulation à l'acide chlorhydrique.

La teneur en substances minérales, de la gélatine obtenue par le présent procédé a été de 0,50-0,65 %, alors que la gélatine fabriquée par la voie classique, chlorhydrique, renferme environ 1,5-1,8 % de matières minérales.

L'amélioration a porté également sur la coloration, notamment en ce qui concerne les dernières extractions de gélatine.

Enfin, le rendement atteint a été de 19 kg de

gélatine à partir de 100 kg d'os, donc légèrement supérieur aux rendements habituels (18 à 18,5 kg). Malgré le faible écart des rendements, en valeur absolue, ce gain de 0,5 à 1 % est très important économiquement.

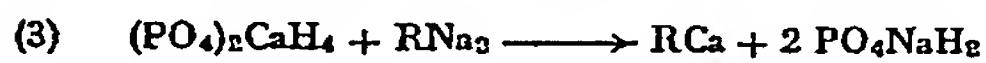
Selon un autre mode d'exécution du procédé de l'invention, on attaque les os, comme ci-dessus, selon la réaction (1) :



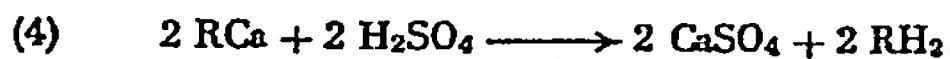
puis on percole sur la résine échangeuse de cations régénérée en cycle H⁺ uniquement la quantité de solution de phosphate monocalcique nécessaire pour récupérer l'acide phosphorique de recyclage destiné à l'attaque du phosphate tricalcique :



le reste du phosphate monocalcique étant passé sur un échangeur de cations régénéré en cycle Na⁺, de manière à transformer ce phosphate monocalcique en phosphate alcalin, monosodique :



La régénération de la résine saturée d'ions Ca⁺⁺ en provenance de l'opération (2a) se fera au moyen d'un acide minéral fort, tel que l'acide sulfurique, selon :



tandis que la régénération de la résine saturée d'ions Ca⁺⁺ en provenance de l'opération (3) se fera au moyen d'une solution de chlorure de sodium, selon :



D'autres variantes d'exécution peuvent être préconisées sur la base de la précédente description.

On peut aussi, sans sortir du cadre de la présente invention, appliquer le procédé décrit à l'extraction et à la valorisation de l'acide phosphorique des phosphates minéraux naturels et des scories de déphosphoration.

RÉSUMÉ

I. Procédé d'extraction et de valorisation de l'acide phosphorique des sels tricalciques naturels, notamment à partir des os, consistant à attaquer les os par une solution aqueuse d'acide phosphorique de récupération, en provenance d'une opération précédente, l'attaque étant conduite de manière à transformer le phosphate tricalcique des os en phosphate monocalcique soluble, l'ossine des os restant à l'état insoluble; la solution aqueuse de phosphate monocalcique obtenue est percolée en totalité ou en partie sur une résine échangeuse de cations régénérée en cycle H⁺, de manière à

transformer le phosphate monocalcique utilisé en acide phosphorique, les ions Ca⁺⁺ du phosphate monocalcique étant retenus par la résine; la résine cationique saturée d'ions Ca⁺⁺ est retransformée en résine régénérée en cycle H⁺, tandis que le phosphate monocalcique restant, qui contient le phosphore en provenance du phosphate tricalcique mis en œuvre, est transformé en phosphate alcalin, directement ou après transformation intermédiaire en acide phosphorique.

II. Dans un tel procédé, le mode d'exécution qui consiste à percoler la totalité du phosphate monocalcique en provenance de l'attaque des os sur ladite résine cationique, de manière à transformer la totalité du phosphate monocalcique en acide phosphorique; on renvoie ensuite dans le circuit de fabrication l'acide phosphorique nécessaire à l'attaque du phosphate tricalcique des os, tandis que l'acide phosphorique supplémentaire, en provenance du phosphate tricalcique mis en œuvre, est utilisé à la fabrication d'un phosphate alcalin commercial, par traitement avec un alcali; la résine cationique saturée d'ions Ca⁺⁺, en provenance de l'opération de percolation, est traitée par une solution aqueuse d'un acide minéral fort, de manière à régénérer la résine initiale, saturée d'ions H⁺.

III. Dans un procédé selon II, les particularités suivantes prises séparément ou en toutes combinaisons :

a. Les opérations d'attaque des os et de transformation du phosphate monocalcique obtenu en acide phosphorique se font en continu;

b. On utilise pour l'attaque des os une solution aqueuse d'acide phosphorique de récupération, dont la teneur en acide phosphorique est de préférence de 80 à 150 g par litre;

c. L'opération se fait à froid, à une température inférieure à 20 °C;

d. L'acidulation est menée de façon à assurer la transformation intégrale du phosphate tricalcique des os en phosphate monocalcique et la transformation de ce dernier en acide phosphorique; le temps nécessaire à ces opérations varie avec le calibre des os employés;

e. La résine cationique à utiliser est une résine du type acide fort, genre polystyrène sulfoné;

f. Pour la régénération de la résine cationique saturée d'ions Ca⁺⁺ on utilise une solution aqueuse d'un acide minéral fort, tel que l'acide sulfurique ou chlorhydrique;

g. Pour la transformation en phosphate alcalin commercial de l'acide phosphorique en provenance du phosphate tricalcique mis en œuvre, on neutralise avec un alcali, tel que le carbonate de sodium ou la soude caustique.

IV. Dans un procédé selon I, le mode d'exécution qui consiste à percoler sur la résine régénérée en cycle H⁺ uniquement la quantité de solution de

phosphate monocalcique nécessaire pour récupérer l'acide phosphorique de recyclage destiné à l'attaque du phosphate tricalcique des os; le reste du phosphate monocalcique est passé sur un échangeur de cations régénéré en cycle Na^+ , de manière à transformer ce phosphate monocalcique en phosphate alcalin, monosodique; la régénération de la sérine saturée d'ions Ca^{++} en provenance de la transformation du phosphate monocalcique en acide phosphorique de récupération se fait au moyen d'un acide minéral fort, tel que l'acide sulfurique; par contre la régénération de la résine saturée d'ions

Ca^{++} en provenance de la transformation du phosphate monocalcique en phosphate alcalin se fait au moyen d'une solution de chlorure de sodium.

V. A titre de produits industriels nouveaux, l'acide phosphorique et les phosphates alcalins obtenus, ainsi que l'osséine et la gélatine fabriquées par ce procédé ou par tout autre procédé analogue.

Société anonyme dite :
COMPAGNIE DES GÉLATINES FRANÇAISES

Par procuration :
SIMONNOT, RINUY & BLUNDELL

N° 1.347.183

Société Anonyme dite :
Compagnie des Gélatines Françaises

Pl. unique

